

1^{re} classe

-R 30904 (1868) 3

LEFEVRE



SYNTHÈSES DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

le 21 novembre 1868

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1^{re} classe

PAR

EUGÈNE LEFÈVRE

Né à Haubourdin (Nord)



PARIS

CUSSET ET C^e, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

—
1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, Directeur.


BUIGNET, Professeur titulaire.

CHATIN, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS.



MM. BUSSY.	Chimie Inorganique
BERTHELOT.	Chimie organique.
LECANU.	} Pharmacie.
CHEVALLIER.	
CHATIN.	Botanique.
A. MILNE EDWARDS. .	Zoologie.
N.	Toxicologie.
BUIGNET.	Physique.
PLANCHON.	{ Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. REGNAULD.

BOUCHARDAT.

AGRÉGÉS.

MM. LUTZ.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOUIS,

MM. GRASSI.
BAUDRIMONT.
DUCOM.

NOTA. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

Solution d'acide sulfureux.
Acide sulfureux liquide.
Sulfite d'ammoniaque.
Sulfite de chaux.
Hyposulfite de soude.

GALLÉNIQUES.

Extrait alcoolique d'aconit.
Teinture alcoolique d'aconit.
Teinture étherée d'aconit.
Sirop d'aconit.
Aconitine.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

DE L'ACIDE SULFUREUX

Anhydride sulfureux S^2O^4 .

L'acide sulfureux est connu de toute antiquité comme le soufre, mais ce n'est qu'au commencement du dix-septième siècle qu'André Libavius, médecin de Halle en Saxe, le désigna sous le nom d'esprit acide de soufre. Vers 1777, Lavoisier en trouva la composition, et depuis il a été étudié complètement.

Il existe à l'état naturel dans le voisinage des montagnes soumises à l'action des feux souterrains; il s'échappe librement des solfatares, et se dégage aussi des cratères des volcans.

L'acide sulfureux est le plus stable des composés oxygénés du soufre. C'est un gaz incolore, non combustible et indécomposable par la chaleur, doué d'une odeur caractéristique piquante qui permet de le reconnaître facilement; c'est l'odeur du soufre qui brûle.

Sa densité est 2,234. Un litre de gaz sulfureux pèse donc à la température de zéro sous la pression 760 milim. $2,234 \times 1,3 = 2,885$. Il est soluble dans l'eau qui en dissout des quantités variables suivant la température. Ainsi, à la température zéro, l'eau dissout 79,9 fois son volume de gaz sulfureux et à la température de 20°, elle n'en dissout plus que 39,4 fois son volume.

À la température ordinaire elle en dissout environ 50 fois son volume.

L'acide sulfureux est encore beaucoup plus soluble dans l'alcool qui

à 20° en dissout 115,75 fois son volume. Aussi pour le recueillir faut-il opérer sur la cuve à mercure.

Le gaz acide sulfureux est liquéfiable à la température ordinaire sous une pression de deux atmosphères ou par un abaissement de température de — 10°. Il est même solidifiable à — 70°.

Avant d'examiner plus en détail ses propriétés, je décrirai d'abord ses différents modes de préparation.

Le procédé le plus simple pour préparer l'acide sulfureux consiste à faire brûler du soufre dans l'air ; mais si on le recueille, il est nécessairement mélangé à beaucoup d'azote et par conséquent impur.

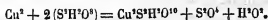
Dans les laboratoires on obtient le gaz acide sulfureux en désoxydant l'acide sulfurique à l'aide d'un métal ou d'un métalloïde.

Quand on se sert de métaux, on prend de préférence le cuivre ou le mercure, et voici comment on opère.

On prend :

Tournure de cuivre.	200
Acide sulfurique à 1,84.	800

On met dans l'intérieur d'un ballon la tournure de cuivre et l'acide sulfurique ; le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous : dans le premier s'engage un tube de sûreté en S qui sert à l'introduction de l'acide sulfurique ; dans le deuxième se trouve engagé le tube à dégagement qui se rend sous la cuve à mercure. On chauffe alors légèrement ; la réaction qui se produit entre la tournure de cuivre et l'acide sulfurique est exprimée par l'équation suivante :



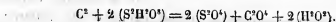
L'acide sulfurique que l'on emploie dans cette préparation n'est pas anhydre ; il est combiné aux éléments de l'eau : celle-ci se sépare dans la réaction et le métal réduit une partie de l'acide sulfurique. Celui-ci se transforme en acide sulfureux qui se dégage et s'empare de l'autre partie en formant du sulfate de cuivre.

Dans cette opération il faut se servir d'acide concentré et retirer le feu quand l'action commence. Il serait même préférable d'employer des lames de cuivre un peu épaisses, car avec la tournure de cuivre l'énergie de la combinaison est souvent beaucoup trop vive.

Outre la réaction principale, il s'en passe d'autres secondaires ;

ainsi il y a formation d'oxyde de cuivre et de sulfure de cuivre ; mais elles n'influent nullement sur le produit obtenu.

Quand on veut obtenir l'acide sulfureux plus économiquement, on remplace le cuivre ou le mercure par le charbon ; mais aussi l'acide sulfureux est moins pur. La préparation se fait de la même manière et la réaction est analogue :



On obtient beaucoup plus d'acide sulfureux pour une même quantité d'acide sulfurique, mais il est mélangé à de l'acide carbonique.

Le premier procédé est préférable quand on veut obtenir l'acide sulfureux gazeux ; au contraire, pour obtenir une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, ce deuxième procédé est préférable, car bien que les deux gaz se dissolvent, il arrive un moment où l'acide sulfureux chasse l'acide carbonique qui sera même utile pour la conservation de la dissolution en empêchant l'action de l'air sur ellé.

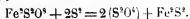
On peut encore obtenir l'acide sulfureux en chauffant le soufre avec un composé oxygéné peu stable. En effet, mettons ensemble dans une cornue cinq parties de bioxyde de manganèse et quatre parties de soufre et chauffons : le bioxyde de manganèse perd de son oxygène, lequel se combine au soufre pour former de l'acide sulfureux. On a :



Dans l'industrie, on obtient économiquement le gaz acide sulfureux par la combustion partielle ou complète du sulfure de fer ou pyrite. Ce procédé est surtout employé pour obtenir l'acide sulfureux destiné à la préparation de l'acide sulfurique.

Un nouveau procédé de préparation de l'acide sulfureux a été indiqué par Stolba. « Il y a des sulfates qui se prêtent à la préparation de l'acide sulfureux quand, deshydratés, on les chauffe avec du soufre en poudre. Les plus utiles à employer sont le sulfate de fer, le sulfate de plomb et surtout le sulfate de cuivre.

On opère plutôt avec le sulfate de fer, parce qu'on obtient comme résidu du sulfure de fer qui peut servir à la préparation de l'acide sulhydrique. On a :



On deshydrate le vitriol vert en le faisant chauffer d'abord modérément jusqu'à ce que toute l'eau de cristallisation soit évaporée, puis on chauffe fortement jusqu'à dessiccation. On réduit en poudre et on le mêle avec de la fleur de soufre dans la proportion de 10 parties de sulfate de fer pour 24 parties de fleur de soufre. On conserve le mélange dans un flacon bien sec et bien clos. »

Pour obtenir l'acide sulfureux, on chauffe de ce mélange dans un ballon, et on obtient facilement un courant régulier d'acide sulfureux.

Il faut prendre soin d'opérer avec des tubes de dégagement bien larges et munis d'un peu de ouate pour arrêter les parties de soufre qui pourraient être entraînées et obstruer les tubes.

Quand on emploie le sulfate de cuivre, on prend 3 parties de sulfate de cuivre pour une partie de soufre.

Examinons les divers rendements de ces préparations. La combustion du soufre dans l'air donne, pour 32 grammes de soufre, 64 grammes d'acide sulfureux $S + O_2 = S \cdot O_2$. 1 kilogr. de soufre donne donc, en brûlant, 2 kilogr. d'acide sulfureux.

$$\text{Soit } \frac{2000}{2,885} = 694 \text{ litres.}$$

Le bioxyde de manganèse chauffé avec le soufre donne, pour 1 kilogr. de soufre, 1 kilogr. de gaz sulfureux, soit 347 litres. Le charbon et l'acide sulfurique donnent pour 1 kilogr. d'acide sulfurique, 0^k,653 grammes de gaz, soit 226,3 litres. Enfin, le cuivre ou le mercure et l'acide sulfurique donnent, pour 1 kilogr. d'acide sulfurique, 0^k,326 grammes de gaz sulfureux, soit 113 litres.

La solubilité du gaz sulfureux dans l'eau est utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie.

Pour obtenir une solution d'acide sulfureux dans l'eau, on fait rendre le gaz produit dans une série de flacons de Woolf, contenant de l'eau distillée et bouillie afin qu'elle soit privée d'air. Le premier flacon sert à laver le gaz, à retenir les portions d'acide sulfurique qui pourraient avoir été entraînées. Les deux flacons suivants sont remplis aux deux tiers d'eau qui absorbe l'acide sulfureux. Enfin il est bon de terminer l'appareil par un dernier flacon contenant une solution alcaline, ou simplement un lait de chaux, de manière à absorber l'excès d'acide sulfureux et l'empêcher de se répandre dans le laboratoire.

Dans l'industrie on remplace les flacons de Woolf par une série de bombonnes contenant de l'eau.

Un procédé employé en Angleterre et dû à M. Calvert, chimiste français, permet d'obtenir par jour plusieurs centaines d'hectolitres de solution d'acide sulfureux. On brûle le soufre à l'air dans un petit fourneau, et le gaz sulfureux provenant de cette combustion est dirigé à travers une série de tubes de terre entourés d'eau, qui servent à le refroidir. Le gaz, ainsi refroidi, monte ensuite dans une colonne en bois de 12 mètres de hauteur, d'un diamètre de 1^m,28 et rempli de pierre ponce ; en s'élevant à travers ces pierres poreuses, il rencontre une quantité déterminée d'eau qui descend et le dissout. En ouvrant plus ou moins une soupape au sommet de cette colonne, on établit un courant d'air plus ou moins rapide. Avec un peu de soin, une solution d'acide sulfureux coule constamment dans un réservoir placé inférieurement.

La dissolution de gaz sulfureux s'altère rapidement. En effet, au contact de l'oxygène de l'air dissous dans l'eau, l'acide sulfureux s'oxyde et se transforme en acide sulfurique. Aussi une dissolution ancienne d'acide sulfureux ne peut plus servir.

Pour s'assurer si une dissolution d'acide sulfureux ne contient pas d'acide sulfurique, il suffit de verser dans cette solution de l'eau de baryte ; il se forme un précipité blanc de sulfite de baryte soluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que s'il y a de l'acide sulfurique, il se forme en même temps un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans les acides. Une vieille dissolution serait dans ce cas.

Les dissolutions de gaz sulfureux ont l'odeur piquante de l'acide gazeux et possèdent une saveur particulière ; elles rougissent la teinture de tournesol puis la décolorent ; elles blanchissent le papier de curcuma,

La solution de gaz sulfureux convenablement refroidie vers — 6° à — 8°, et traversée par un courant de gaz sulfureux, laisse déposer des combinaisons cristallines.

Le gaz acide sulfureux n'est pas permanent, il est liquéfiable et même solidifiable. Pour l'obtenir liquide, on dirige le courant de gaz sulfureux à travers une première éprouvette entourée de glace fondante afin de refroidir le gaz. Ce refroidissement a pour but de condenser la vapeur d'eau entraînée ainsi que l'acide sulfurique qui

pourrait provenir du vase produisant l'acide sulfureux. Le gaz passe ensuite dans un tube desséchant contenant du chlorure de calcium, et enfin on le fait rendre dans un tube en U effilé à une extrémité et plongé dans un mélange réfrigérant. On obtient ainsi de l'acide sulfureux liquéfié d'une densité de 1,45, très-volatil, car à -10° il entre en ébullition et se vaporise. Aussi faut-il le conserver dans des flacons fermés à la lampe.

L'acide sulfureux liquide se solidifie à -70 , degrés environ et pour l'obtenir à cet état, il suffit de faire passer un courant d'air sur l'acide sulfureux liquide. L'évaporation qui se produit absorbe une quantité de chaleur latente telle que la température du liquide s'abaisse rapidement jusqu'à -65 et même -70 degrés c'est-à-dire à son point de solidification.

Le froid produit par cette évaporation est mis en évidence par l'expérience suivante. Plaçant sous le récipient de la machine pneumatique de l'acide sulfureux liquide et un peu de mercure, si l'on fait le vide, l'évaporation produit un froid qui fait congeler le mercure.

Si l'on place l'acide sulfureux liquide dans une capsule en platine chauffée au rouge blanc, c'est-à-dire vers $1,500$ degrés, il n'entre pas en ébullition; il s'évapore seulement et, si on y laisse tomber quelques gouttes d'eau, elles se solidifient. Ce phénomène, qui paraît d'abord étrange puisque l'acide sulfureux liquide bout à -10 degrés, tient à ce qu'il n'y a pas contact immédiat entre la capsule et le liquide; il y a entre eux une couche de gaz sulfureux.

L'acide sulfureux est composé de soufre et d'oxygène pour déterminer sa composition, on fait brûler un excès de soufre dans un volume connu d'oxygène. Pour cela, dans un ballon rempli d'oxygène et retourné sur la cuve à mercure, on fait passer une petite capsule renfermant un fragment de soufre et fixée à l'extrémité d'une tige. On allume ce soufre à l'aide d'une forte lentille, celui-ci brûle en s'emparant de l'oxygène pour se transformer en acide sulfureux. Quand tout l'oxygène est absorbé, la combustion s'arrête et on observe que le gaz sulfureux qui s'est produit occupe le même volume que l'oxygène qui a servi à la combustion. On en conclut que le gaz acide sulfureux renferme un volume d'oxygène égal au sien, et cette donnée suffit pour arriver à connaître sa composition.

En effet, si du poids de 1 volume de gaz sulfureux représenté par

sa densité. 2,234
 nous retranchons le poids de 1 volume de gaz oxygène. . . 4,1056
 il reste. 1,1284
 nombre qui représente très-approximativement la demi densité à 1000 degrés de la vapeur de soufre. Ainsi 1 volume de gaz acide sulfureux se compose de 1 volume d'oxygène et de $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de soufre.

Donc un équivalent d'acide sulfureux $S'O'$ représenté par 4 volu m renferme 4 équivalents d'oxygène ou 4 volumes et 2 équivalents de vapeur de soufre ou 2 volumes combinés avec contraction de $\frac{1}{3}$ du volume. Nous pouvons donc conclure que l'acide sulfureux est composé de 2 équivalents de vapeur de soufre. 32
 et 4 équivalents d'oxygène. 32
 formant 1 équivalent d'acide sulfureux. 64

D'où l'on déduit la composition en centièmes :

Soufre.	50
Oxygène.	<u>50</u>
	100

Les propriétés chimiques de l'acide sulfureux sont nombreuses: c'est d'abord un réducteur puissant; bien que très-oxygéné, il n'entretient pas la combustion et même un charbon incandescent exposé à l'action de l'acide sulfureux non-seulement s'éteint mais même devient moins combustible. Cette propriété de l'acide sulfureux est utilisée pour éteindre les feux de cheminée.

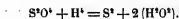
L'oxygène et l'acide sulfureux bien secs sont sans action l'un sur l'autre à la température ordinaire. L'oxygène n'est pas un oxydant assez énergique pour faire passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique. Mais cette oxydation a lieu en présence de l'humidité de l'air, ou en présence de la vapeur d'eau. L'intermédiaire des corps poreux comme la mousse de platine, suffit aussi pour opérer cette oxydation, et dans ce cas la combinaison peut se faire les deux gaz étant parfaitement secs.

On fait rendre dans un flacon à trois tubulures et contenant de l'acide sulfurique très concentré du gaz oxygène et de l'acide sulfureux qui se dessèchent en passant sur cet acide concentré. Les gaz mélangés s'échappent par la troisième tubulure et traversent alors un tube des-

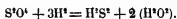
séchant contenant du chlorure de calcium; ils se rendent ensuite dans un petit tube effilé contenant de la mousse de platine. Ce tube est placé sur un gril chauffé légèrement, dans ces conditions les deux gaz se combinent pour former de l'acide sulfurique anhydre que l'on voit se dégager par la pointe effilée sous forme de fumées blanches très-abondantes. *(Kuhlmann.)*

D'autres corps poreux agissent comme la mousse de platine, l'oxyde de chrome, par exemple.

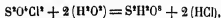
L'hydrogène et l'acide sulfureux n'agissent pas à froid en présence l'un de l'autre; mais si l'on fait passer un mélange de ces deux gaz à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il y a décomposition de l'acide sulfureux, formation d'eau et dépôt de soufre



Mais si l'hydrogène est à l'état naissant, il se forme de l'eau et de l'acide sulfhydrique



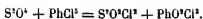
Le chlore et l'acide sulfureux secs n'exercent pas d'action l'un sur l'autre à la lumière diffuse, mais exposés un temps suffisant aux rayons directs du soleil, ils donnent lieu à une combinaison et forment un liquide d'une odeur suffocante $S^2O^2Cl^2$, corps qu'on peut envisager comme de l'anhydride sulfurique dans lequel deux équivalents de chlore ont remplacé deux équivalents d'oxygène. Ce liquide a une densité de 1,66 et bout à 77 degrés. M. Regnault l'a appelé acide chlorosulfurique. Mis en présence de l'eau, il donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide sulfurique



aussi a-t-on donné à ce corps le nom de chlorure de sulfuryle.

Le perchlorure de phosphore a aussi une action sur l'acide sulfureux. Ainsi, si l'on dirige sur du perchlorure de phosphore un courant de gaz sulfureux, il se forme un mélange d'oxychlorure de phosphore et un chlorure de thionyle. *(H. Schiff.)*

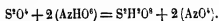
Voici la formule de la réaction :



Le même corps se forme en vertu de la même réaction lorsqu'on distille du perchlorure de phosphore avec du sulfite de chaux.

Ce chlorure de thionyle représente le chlorure du radical thionyle S^2O^3 qu'on peut envisager comme de l'acide sulfureux dans lequel la moitié de l'oxygène a été remplacée par du chlore.

L'acide azotique et les composés oxygénés de l'azote ont sur l'acide sulfureux une action importante. En effet, l'acide azotique est ramené à l'état d'acide hypoazotique par l'acide sulfureux qui s'empare de l'oxygène pour se transformer en acide sulfurique



On voit parfaitement cette réaction se produire en versant dans une éprouvette remplie d'acide sulfureux quelques gouttes d'acide azotique. Il y a aussitôt production de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique et l'eau de baryte donne un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans l'acide azotique. On remarque en même temps une matière blanche qui se dépose en cristallisant sur les parois de l'éprouvette. Ce composé cristallin a pour formule S^2AzO^9 qu'on peut dédoubler en S^2O^6 et AzO^3 . Cette cristallisation est due à l'action d'un excès d'acide sulfureux sur l'acide azotique.

Mais si l'on opérait avec ces deux corps en présence d'une grande quantité d'eau ou de vapeur d'eau, il ne se produirait pas d'acide hypoazotique puisque l'eau décompose ce corps en acide azotique et enbioxyde d'azote. Cette propriété est la base de la préparation de l'acide sulfurique.

L'acide sulfhydrique et le gaz sulfureux ne réagissent pas l'un sur l'autre à l'état sec, mais si l'on mélange leurs dissolutions il se forme un dépôt de soufre et de l'eau par décomposition mutuelle.



Le gaz ammoniacal et le gaz sulfureux à l'état sec s'unissent à volumes égaux et donnent un produit solide, jaune brun, cristallisé en petites aiguilles quelquefois réunies en étoile. La composition de ce corps

correspondrait à celle d'un sulfite d'ammoniaque anhydre, mais ses réactions chimiques indiquent qu'il a une tout autre composition. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose en sulfate et en hyposulfite d'ammoniaque.

La dissolution aqueuse d'acide sulfureux attaque les métaux, mais ce n'est que lorsqu'elle agit sur des métaux alcalins qu'il se dégage de l'hydrogène. Avec les métaux comme le fer, le zinc, l'étain, il ne se produit pas de dégagement d'hydrogène, mais il se produit des hyposulfites et des sulfites ou des sulfites et des sulfures. (H. Rose.)

C'est sur cette formation de sulfure que MM. Fordos et Gélis ont basé un procédé capable d'observer de très-petites quantités d'acide sulfureux. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une très-petite quantité d'acide sulfureux ou d'un sulfite et si l'on y dissout du zinc, il se dégage, outre de l'hydrogène, de l'acide sulfhydrique. Si alors on fait passer le gaz qui se dégage au travers d'une dissolution d'acétate de plomb à laquelle on ajoute un excès de potasse hydratée, on peut reconnaître les plus petites quantités d'hydrogène sulfuré par la production de petites quantités de sulfure de plomb. On peut faire l'expérience dans un petit flacon que l'on ferme avec un bouchon et un tube deux fois recourbé. (Fordos et Gélis.)

L'acide sulfureux se combine aux bases pour former des sels appelés sulfites. C'est un acide bibasique, c'est-à-dire qu'il s'unit à deux équivalents de base, mais l'un de ces équivalents peut être remplacé par un équivalent d'eau faisant fonction de base. Il y a donc deux séries de sels, les sels neutres dont la formule générale est $M^2S^2O^6$ et les sels acides dont la formule générale est MHS^2O^6 . Dans les deux cas le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est celui de 1 à 2. Il n'existe donc pas de bisulfites.

L'acide sulfureux est un réducteur puissant; il enlève l'oxygène aux substances qui sont faiblement unies à ce corps et se transforme en acide sulfurique.

Il réduit l'acide iodique même à la température ordinaire, met l'iode en liberté et se transforme en acide sulfurique. En présence de l'eau, il peut aussi priver les composés chlorés, bromés ou iodés du chlore du brome ou de l'iode qu'ils renferment; l'eau intervient dans ce cas, son oxygène oxyde l'acide sulfureux, tandis que son oxygène s'unit au chlore, au brome ou à l'iode pour former un hydracide. Il réduit la

Hydro

solution pourpre de permanganate de potasse, la décolore et la transforme en sulfate manganeux.

Il réduit l'oxyde puce de plomb ou peroxyde en le transformant en sulfate de plomb. Cet oxyde puce de plomb a la propriété d'absorber d'une manière particulière l'acide sulfureux. Il peut même servir à séparer ce gaz dans un mélange gazeux



L'acide sulfureux réduit également l'acide arsénique en le ramenant à l'état d'acide arsénieux. Les sels de peroxyde de fer sont aussi réduits à l'état de protosel, surtout à l'aide de la chaleur.

De même les dissolutions des sels de bioxyde de cuivre peuvent être ramenées à l'état de dissolution de sels de protoxyde.

L'acide sulfureux a une action marquée sur les matières organiques ; il décolore diverses substances végétales et animales, mais sans les altérer profondément. Les expériences de M. de la Folie, de M. Kuhlmann et surtout celles de M. Grothuss semblent démontrer que l'acide sulfureux n'est point un agent décolorant analogue au chlore ou à l'oxygène. Il modifie les couleurs en s'y combinant, mais ne détruit pas la matière colorante. En effet, par élimination de l'acide sulfureux la couleur reprend sa nuance primitive ou tout au moins la nuance que celle-ci aurait prise au contact de l'agent éliminateur. Ainsi, une rose exposée à l'action de l'acide sulfureux devient blanche ; mais si l'on neutralise l'action du gaz sulfureux, par exemple en plongeant la rose dans l'acide sulfurique très-étendu d'eau, l'acide sulfureux est chassé et la couleur reparait comme primitivement. Avec des fleurs de violettes, si l'on neutralise l'action de l'acide sulfureux par l'ammoniaque, la couleur reparait aussi, mais verte, ce qui est dû à l'action de l'ammoniaque qui, agissant seule sur la couleur violette, la fait virer au vert.

Cette propriété décolorante de l'acide sulfureux est utilisée dans les arts pour le blanchiment des pailles à chapeaux, pour décolorer les plumes, la baudruche, la colle de poisson, la gomme adragante, les éponges.

On emploie également l'acide sulfureux pour le blanchiment des laines et de la soie. Pour cela, on fait rendre l'acide sulfureux dans

de vastes chambres où sont suspendus les écheveaux de laine ou de soie, et l'action décolorante se produit. M. Pion, chimiste-t

Elbœuf, a modifié le procédé pour les laines. Au lieu d'exposer directement les laines à l'action de l'acide sulfureux, il les trempe dans une solution de sulfite de soude qu'il additionne d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. L'acide sulfureux ne se dégageant alors que peu à peu, son action est beaucoup plus lente, moins énergique, et suffit pour arriver au but.

Il est important, dans ces diverses opérations de blanchiment par l'acide sulfureux, de laver à grande eau les matières soumises à son action décolorante, car l'acide sulfureux dont les laines ou autres substances pourraient rester imprégnées, se change à la longue, au contact de l'air humide, en acide sulfurique qui brûlerait la matière décolorée par ce moyen.

Pour reconnaître si un produit décoloré par l'acide sulfureux a été soumis à des lavages suffisants, il faut mettre la substance à essayer dans un tube assez large sur le passage d'un courant de gaz hydrogène produit exprès et parfaitement pur. Après son passage sur la matière décolorée, on le fait barboter dans un flacon contenant une solution d'acétate de plomb; si celle-ci noircit, c'est qu'il s'est produit du gaz hydrogène sulfuré dû à l'acide sulfureux contenu dans le produit décoloré.

L'acide sulfureux a encore de nombreux usages. Il sert au soufrage des tonneaux pour empêcher la fermentation dans les liquides qu'on y renferme. Il agit en s'emparant de l'oxygène de l'air contenu dans les liquides et les vases. Il empêche la fermentation sans détruire les ferments ou les matières fermentescibles.

L'acide sulfureux est du petit nombre des acides qui ne transforment pas rapidement en glucose le sucre de canne dissous dans l'eau.

Aussi les raffineurs de sucre emploient-ils la solution d'acide sulfureux en remplacement du sulfite de chaux. Le gaz sulfureux étant facilement volatil et ne donnant pas au produit de mauvais goût comme le sulfite par sa transformation en acétate et lactate de chaux, on l'utilise pour arrêter la fermentation des liqueurs sucrées sorties du filtre, et pour empêcher les claircés de se colorer pendant leur concentration dans les appareils à évaporer dans le vide.

On a essayé de conserver les viandes à l'aide de l'acide sulfureux, car c'est un agent antiseptique et désinfectant. Depuis longtemps on

connaissait ces propriétés ; Pline conseillait de brûler du soufre pour assainir les habitations et pour prévenir les maladies épidémiques ou contagieuses.

Glauber, en 1659, est le premier qui eut l'idée de faire servir l'acide sulfureux à la guérison de la gale. Les premiers appareils fumigatoires furent établis par M. Darcet, et disposés de telle sorte que le malade que l'on expose à son action ne le puisse respirer. On l'a employé souvent pour les diverses maladies de peau. Le corps entier du malade, à l'exception de la tête, est enfermé dans une caisse dans laquelle on faisait arriver l'acide sulfureux. Ce procédé est abandonné aujourd'hui.



DES SULFITES.

Les combinaisons que l'acide sulfureux forme avec les oxydes alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres sels sont insolubles ou fort peu solubles, cependant ils se dissolvent dans les acides forts, lorsqu'ils sont étendus avec dégagement d'acide sulfureux, pourvu que la base du sel ne forme pas avec l'acide employé de combinaison insoluble.

Parmi les sulfites les plus employés, je citerai le sulfite de soude, le sulfite de chaux, le sulfite de potasse, le sulfite de manganèse, le sulfite d'ammoniaque et l'hyposulfite de soude.

Les sulfites solubles peuvent être préparés en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans de l'eau tenant une base ou un carbonate en solution. Si la base ou le carbonate sont insolubles, on les divise, on les imprègne d'eau, et on dirige au fond du vase qui les renferme le courant de gaz sulfureux.

Les autres sulfites s'obtiennent par double décomposition. Pour obtenir, par exemple, le sulfite de soude, on prend du carbonate de soude qu'on dissout dans l'eau, on partage en deux parties la dissolution, on fait passer dans l'une un excès de gaz sulfureux, on y mêle ensuite l'autre partie, on fait bouillir quelques instants pour chasser

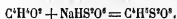
l'excès d'acide sulfureux ; on a ainsi une solution de sulfite neutre qu'on fait évaporer jusqu'à cristallisation.

Le sulfite neutre de soude forme des prismes transparents à quatre ou six pans terminés par des sommets dièdres. Il s'effleurit facilement à l'air, a une saveur d'acide sulfureux très-prononcée, il est très-soluble dans l'eau et sa solution est fréquemment employée pour retarder la rapide putréfaction des cadavres.

Le sulfite de potasse, le sulfite d'ammoniaque, se préparent de la même manière. On les obtient à l'état solide par la cristallisation.

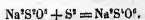
Ils absorbent l'oxygène de l'air et se transforment en sulfates.

Les sulfites acides de soude et d'ammoniaque forment des composés avec l'aldéhyde ordinaire. Il suffit d'agiter une solution aqueuse d'aldéhyde avec une solution concentrée de sulfite acide de soude pour que la combinaison se précipite en cristaux.



On obtient de même une combinaison cristalline d'aldéhyde et de sulfite acide d'ammoniaque. Ces diverses combinaisons sont solubles dans l'eau et se décomposent sous l'influence des alcalis en abandonnant l'aldéhyde dont ils renferment les éléments. C'est même un procédé de purification des aldéhydes.

Les sulfites alcalins de potasse ou de soude dissous dans l'eau et tenus en ébullition avec une quantité de soufre en fleur égale à celle qu'ils contiennent déjà se changent en hyposulfites.

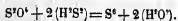


Leur propriété essentielle et caractéristique est de dégager de l'acide sulfureux par l'addition d'un acide fort avec dépôt de soufre, et de dissoudre les sels d'argent, comme le chlorure, le bromure ou l'iode d'argent.

Caractères de l'acide sulfureux et des sulfites.

L'acide sulfureux libre ou en solution donne avec l'ammoniaque des fumées blanches analogues à celles que donnent l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, mais en moins grande abondance.

Dans une dissolution, l'acide sulfureux se reconnaît en ajoutant à la liqueur de l'hydrogène sulfuré également en solution ; il se produit un dépôt de soufre.



La solution d'acide sulfureux ou d'un sulfite décolore la solution violette de permanganate de potasse.

En présence de l'azotate d'argent, l'acide sulfureux ou un sulfite soluble donne un précipité blanc de sulfite d'argent. Tout l'argent est précipité. Il est soluble dans un excès de sulfite, soluble dans l'ammoniaque et décomposable par la chaleur en argent et en sulfate d'argent.

La dissolution d'acide sulfureux réduit les sels d'or, et par une action prolongée l'or se sépare lentement.

La dissolution d'acide sulfureux ne précipite pas les sels de baryte ; mais les sulfites donnent un précipité blanc soluble dans les acides, ce qui le distingue du sulfate de baryte qui est complètement insoluble dans les acides.

La présence de très-petites quantités d'acide sulfureux ou de sulfites peut facilement être reconnue en ajoutant à leur dissolution du protochlorure d'étain également en solution. La liqueur devient jaune, puis brune et dépose enfin du sulfure d'étain.

L'acide sulfureux est encore facilement mis en évidence par la propriété qu'il possède de réduire l'iode de l'acide iodique. Pour cela, on trempe un papier amidonné dans l'acide iodique, et la moindre trace d'acide sulfureux, mettant l'iode à nu, agit sur le papier amidonné et le colore en bleu. Ce procédé permet de reconnaître des traces d'acide sulfureux.

Quand on a un sulfite, il suffit de le chauffer avec un acide relativement fixe et dénué d'action oxydante ; l'acide sulfureux se dégage et agit comme en liberté sur le papier réactif.

Pour reconnaître de petites quantités d'acide sulfureux dans l'atmosphère, un réactif sensible est le protoazotate de mercure, Hg^2AzO^6 . En effet, l'acide sulfureux réduit ce sel à l'état métallique, et sa présence est facile à reconnaître. On humecte un papier buvard de la dissolution d'azotate et on le plonge ensuite dans l'atmosphère gazeuse à exami-

ner. Le papier noircit pour de très-faibles quantités d'acide sulfureux. (FRANCKLAND, *Journal de pharmacie et de chimie médicale.*)

Enfin, les sels de plomb précipitent abondamment par une solution d'acide sulfureux. Il se forme du sulfite de plomb.

L'oxyde puce de plomb PbO^+ absorbe très-facilement le gaz acide sulfureux et se transforme à la longue en sulfate de plomb.

Les dissolutions des sulfites solubles, lorsqu'elles sont à l'état neutre, ne sentent pas l'acide sulfureux, mais elles ont pourtant le goût acide de la solution d'acide sulfureux.

Lorsqu'on ajoute à une solution de sulfite de l'acide chlorhydrique ou mieux de l'acide sulfurique, il y a dégagement d'acide sulfureux et quelquefois le dégagement se fait avec effervescence.

En présence de l'acide azotique et à chaud, les sulfites se changent en sulfates et il y a dégagement d'acide hypoazotique.

L'hydrogène sulfuré, mis en présence d'un sulfite et d'une certaine quantité d'un acide fort, donne un dépôt de soufre.

Enfin, les sulfites calcinés à l'abri de l'air donnent généralement lieu à un sulfure et à un sulfate.

Au chalumeau, les sulfites fondus avec la soude sur le charbon à la flamme intérieure se changent en sulfures. Si on place sur une lame d'argent la masse calcinée avec la portion de charbon avec laquelle elle était en contact et que l'on a détaché avec un couteau, si l'on humecte alors avec de l'eau, il y a coloration de la lame d'argent en noir ou en jaune à la place en contact avec la portion calcinée. Cette coloration est due à du sulfure d'argent. (BERZÉLIUS.)

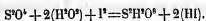
Dosage de l'acide sulfureux, soit à l'état libre, soit combiné aux bases.

Pour doser la quantité d'acide sulfureux libre dans une solution ou combiné avec les bases, on peut oxyder l'acide sulfureux ou les sulfites et les transformer en acide sulfurique ou en sulfate que l'on dose facilement à l'aide des sels de baryte. Cette oxydation réussit dans tous les cas en faisant passer dans la dissolution du gaz chlore en excès. Puis on chauffe, on continue à faire passer le gaz chlore dans la liqueur chaude; tout l'acide sulfureux libre ou combiné est transformé en acide sulfurique qu'on précipite par le chlorure de barium.

De la quantité d'acide sulfurique trouvé on déduit la quantité d'acide sulfureux.

Quand on doit chercher la quantité d'acide sulfureux contenue dans une dissolution ou même dans un sulfite acide, il est préférable de saturer la solution par de l'hydrate de potasse, et seulement alors de faire agir le gaz chlore.

Un procédé plus récent, dû à MM. Fordos et Gélis, consiste à déterminer la quantité d'acide sulfureux liquide ou combiné à l'aide d'une dissolution titrée d'iode. Il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide iodhydrique.



Mais, pour employer ce procédé, il faut préalablement s'assurer que la solution à essayer ne contient pas de sulfures alcalins ou même d'acide sulphydrique libre, qui agiraient sur l'iode comme l'acide sulfureux lui-même. Pour s'en assurer, il suffit d'agiter la liqueur à essayer avec du carbonate de plomb, on filtre, et s'il y a de l'acide sulphydrique libre ou du sulfure, il y a formation de sulfure de plomb. Cet essai fait, et ayant démontré l'absence de sulfures, on prend un poids déterminé de la dissolution à titrer, on l'étend d'eau en quantité suffisante (eau privée d'air par l'ébullition pour qu'elle n'agisse pas sur l'acide sulfureux). On ajoute une petite quantité d'empois d'amidon et on verse alors la solution titrée d'iode jusqu'à coloration de l'empois par l'iode; on s'arrête alors, on lit le nombre de centimètres cubes employés, et de la quantité d'iode on en conclut la quantité d'acide sulfureux. Il faut 2 atomes d'iode pour neutraliser un atome d'acide sulfureux.

On prend ordinairement une solution d'iode dans l'alcool étendu d'eau, et telle que 1 cent. cube de la dissolution renferme assez d'iode pour détruire 1 milligramme d'acide sulfureux.

DE L'ACONIT.

Le genre aconit fait partie de la tribu des elléborées, dans la grande famille des renonculacées. Il est constitué par des plantes herbacées et vivaces, d'un port peu élevé, variant de 50 centimètres à 1 mètre, suivant les espèces, à feuilles découpées, à fleurs bleues ou jaunes, disposées en épi ou en panicule. Le calice est pétaloïde, formé de 5 sépales inégaux disposés en préfloraison quinconciale, le sépale supérieur est ample, concave et a la forme d'un casque. La corolle est aussi formée de 5 pétales dont 3 inférieurs très-petits ou avortés, les 2 autres supérieurs sont en forme de capuchon longuement pédicellés et renfermés dans le sépale supérieur. Les étamines sont nombreuses. Les pistils, au nombre de 3 ou de 5, donnent ensuite 3 ou 5 capsules distinctes.

Les différentes espèces du genre aconit ayant toutes de grandes analogies, je me bornerai à décrire l'espèce officinale constituée par l'aconit napel (*aconitum napellus*).

L'aconit napel est une belle espèce qu'on cultive dans les jardins pour la beauté de ses fleurs, mais elle croît naturellement dans les pays montagneux de la Suisse, du Jura et sur les Pyrénées.

Sa racine est vivace et a une certaine ressemblance avec un navet, ce qui a fait donner à l'espèce le nom d'aconit napel, bien qu'elle soit ligneuse, allongée, noirâtre et pourvue de racicules. Sa tige est droite, simple, haute de 1 mètre environ et terminée par une inflorescence en panicule ; elle est glabre, cylindrique, pourvue de feuilles alternes et pétiolées d'un vert foncé et luisant, profondément découpées en 5 ou 7 lobes palmés. Les fleurs, qui paraissent ordinairement en mai, sont grandes, d'un bleu foncé ; elles sont portées sur un pédoncule et réunies à la partie supérieure en un épi allongé assez serré vers l'extrémité de la tige.

Le calice est irrégulier pétaloïde et offre les caractères du genre, c'est-à-dire 5 sépales inégaux dont le supérieur très-développé en forme de carque renferme les 2 pétales irréguliers qui constituent la

corolle. Ils sont portés sur de longs pédicelles creusés en gouttière.

L'androcée est formé d'étamines nombreuses échelonnées sur un réceptacle floral conique dont la partie supérieure est occupée par le gynécée.

Elles sont inégales, généralement au nombre de trente, plus petites que le calice ; le filet est libre, aplati inférieurement. Les anthères sont basifixes, cordiformes et biloculaires. Leur déhiscence se fait suivant leur longueur et elle est introrse.

Le gynécée est formé de carpelles libres au nombre de 3 ou de 5 qui se composent chacun d'un ovaire uniloculaire atténué supérieurement en un style dont l'extrémité est stigmatifère. Dans l'angle interne de la loge se trouvent une vingtaine d'ovules anatropes attachés sur le trophosperme et disposés sur deux rangées verticales et se tournant le dos.

Le fruit qui succède à ces ovaires est formé par 3 capsules allongées, sorte de follicules s'ouvrant par une suture longitudinale pratiquée du côté externe pour laisser échapper des graines nombreuses à embryon renversé, placé au sommet d'un gros albumen charnu.

L'aconit napel, et en général toutes les espèces d'aconit, sont des plantes vénéneuses. La racine est la partie la plus active de la plante, puis viennent les feuilles et enfin les semences.

Pour l'usage médical, on a adopté l'emploi des feuilles de l'aconit napel comme base de toutes les préparations d'aconit.

L'aconit a été cause de nombreux empoisonnements accidentels ; fréquemment, en Angleterre, la racine d'aconit a été confondue avec le raifort.

Dans la *Phytographie* médicale de Roques, il est fait mention d'un empoisonnement qui eut lieu à Halluin (Nord) par une liqueur où l'on avait fait macérer par erreur de la racine d'aconit pour de la racine de livèche. Sur quatre personnes empoisonnées, trois périrent.

M. Bouchardat, dans son *Traité de matière médicale*, cite un autre cas d'empoisonnement par l'aconit. Douze malades souffrant de la pellagre et du scorbut prirent par erreur 90 grammes chacun de suc d'aconit napel, au lieu de suc de Cochlearia. Trois d'entre eux périrent ; les neuf autres éprouvèrent de graves accidents.

Il est à remarquer que l'aconit cultivé n'a pas la même activité que celui qui croît à l'état sauvage ; aussi c'est ce dernier qu'il faut em-

ployer dans les préparations officinales. De plus, on a remarqué que l'aconit est plus actif dans le Midi que dans le Nord, et lorsqu'il provient de la montagne que lorsqu'il est cultivé en plaine.

D'après Linnée, on mange, en Norwége et en Laponie, les jeunes pousses de l'aconit napel sans en éprouver aucun malaise.

La récolte de l'aconit doit se faire un peu avant la floraison ou au mois d'octobre et il faut rejeter celui qui provient des jardins.

Longtemps on a ignoré quel était le principe actif de l'aconit. On savait pourtant qu'il était narcotique. Lorsqu'on mâche les racines ou les feuilles fraîches d'aconit, on éprouve, suivant Reinhold, un engourdissement de la langue, des lèvres, des gencives, du palais, et cet engourdissement se fait principalement sentir à la base de la langue. (*Dissertatio de Aconito Napello*, REINHOLD.)

De nombreuses expériences furent faites sur les animaux par Brodie, Orfila, et ils remarquèrent l'action spéciale de l'aconit sur le système nerveux. La pulvérisation de la racine d'aconit provoque souvent une vive irritation du nez et des yeux.

Brandes est le premier qui découvrit dans le suc de l'aconit un alcali végétal d'apparence cristalline qu'il appela aconitin (1819). Les différentes analyses de l'aconit n'ont pas encore fait connaître exactement sa composition. D'après une analyse de Bucholz, elle contient :

De l'eau en grande proportion.	83,75 p. 0/0
Fibre végétale.	13,00
De l'albumine, de la fécule, de l'huile verte, de la gomme, de la résine, de l'extractif, des acides acétique, malique, aconitique, de la potasse, de la chaux et de l'aconitine. }	4,25
	<hr/> 100,00

L'aconitine est un alcaloïde qui est regardé comme le principe actif de l'aconit. Plus récemment, M. H. Smith a retiré de la racine d'aconit des cristaux d'une nouvelle substance qu'il a appelée, acônelline.

De l'aconitine. Après Brandes M. Hesse obtint vers 1833 de l'aconitine à peu près pure ; plus tard, MM. Geiger, Berthémot, Morson, Hottot, Smith, l'étudièrent avec soin et obtinrent également l'aconitine, mais en des proportions fort différentes, d'une même quantité de

racines d'aconit. Cette différence dans les résultats est due à l'emploi de diverses racines cultivées ou sauvages, indigènes ou exotiques.

La racine de l'aconit napel d'Amérique est beaucoup plus active que celle d'Europe. M. William Proctor obtint de 1,000 parties d'aconit napel d'Amérique 4 grammes, 2 décigrammes d'aconitine pure, tandis que les racines de l'aconit d'Europe ne lui donnèrent que 2 grammes d'aconitine pour 1,000 grammes de racine. D'après d'autres chimistes, 10 kilogrammes de racine d'aconit ne donnent pas plus de 4 à 6 grammes d'aconitine. (*Journal de Pharmacie et de Chimie.*)

Voici le procédé de préparation qui donne l'aconitine la plus pure et c'est celui qu'a adopté le Codex. Il est dû à M. Hottot, qui présenta à l'École de médecine en 1864 une thèse sur l'aconit.

La racine d'aconit est d'abord bien divisée; on la fait alors macérer pendant huit jours avec de l'alcool à 85 degrés et légèrement acidulé par de l'acide sulfurique. Quand la macération a été suffisante, on exprime, on filtre, puis on distille au bain-marie pour retirer la majeure partie de l'alcool employé. On laisse alors refroidir le résidu, qui se sépare bientôt en deux couches distinctes : l'une aqueuse extractive, l'autre huileuse qui surnage et de couleur verte; on sépare la partie huileuse en le jetant sur un filtre mouillé. On continue alors l'évaporation de la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse; à cet état, on la traite par une petite quantité d'éther qui est destiné à enlever les dernières portions de matière grasse. Pour cela, on agite fortement à plusieurs reprises et on décante l'éther qui entraîne la matière huileuse, laquelle nuirait aux opérations suivantes.

La liqueur est reprise par l'eau et on y ajoute alors de la magnésie délayée dans l'eau. Il se forme du sulfate de magnésie et l'aconitine est précipitée. Pour l'isoler de l'excès de magnésie, on traite le mélange par son volume d'éther à 65 degrés et on agite fortement et à plusieurs reprises. L'éther dissout l'alkaloïde précipité, on décante et on laisse évaporer l'éther. Le résidu est de l'aconitine impure. On traite ce résidu par un peu d'acide sulfurique étendu pour faire du sulfate d'aconitine, on chauffe avec le charbon bien pur pour décolorer, on filtre, puis on précipite l'aconitine par de l'ammoniaque. On fait bouillir la liqueur, on jette sur un filtre et on a l'aconitine. Pour l'avoir complètement pure, on la dissout dans l'éther qu'on fait ensuite évaporer à siccité et on ajoute une quantité très-faible d'acide sulfu-

rique étendu. Il se forme de nouveau du sulfate d'aconitine dont on précipite l'aconitine par de l'ammoniaque très-étendu qu'on ajoute goutte à goutte ; il se forme d'abord un précipité coloré en brun qu'on sépare et on continue d'ajouter de l'ammoniaque dilué jusqu'à ce que la liqueur ait une odeur ammoniacale. Le précipité obtenu, bien lavé, séché, est de l'aconitine parfaitement pure.

L'aconitine ainsi obtenue constitue une poudre blanche, amorphe, très-légère, inodore, inaltérable à l'air ; elle est à l'état d'hydrate et contient 25 p. 100 d'eau ; elle fond à 85° et devient anhydre ; dans l'un ou l'autre état, elle ne paraît pas susceptible de cristalliser.

Elle est douée d'une saveur amère très-âcre ; chauffée vers 120° elle fond, mais elle n'est pas volatile, et ce n'est qu'à une température plus élevée qu'elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque et sans laisser de résidu. Elle n'est que fort peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, et très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

L'aconitine est douée d'une réaction alcaline et forme avec les acides des sels incristallisables. M. Morson, chimiste anglais, a obtenu par évaporation très-lente d'une solution éthérée d'aconitine une matière qu'il considère comme le principe actif de l'aconit.

Mais, d'après les expériences de M. Hottot, c'est une substance beaucoup moins active que l'aconitine amorphe et de propriétés assez différentes.

La solution d'iodure de potassium ioduré précipite en rouge kermès la dissolution d'aconitine.

Le tannin y donne un précipité floconneux, et ces deux corps peuvent être employés comme contre-poison de l'aconitine.

Le chlorure d'or la trouble d'abord et dépose peu à peu des grains jaunes et cristallins. Le bichlorure de platine est sans action.

L'acide nitrique fumant la dissout sans la colorer. L'acide sulfurique la colore en rouge, puis en violet.

L'iodure double de mercure et de potassium donne un précipité jaune cailleboté.

L'aconitine est vénéneuse et narcotique ; elle produit la dilatation de la pupille. On lui attribue la formule :

